

10 / 540397

PCT/JP03/16971

23 JUN 2005

26.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月21日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-360906
[ST. 10/C]: [JP2003-360906]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

REC'D 13 APR 2004

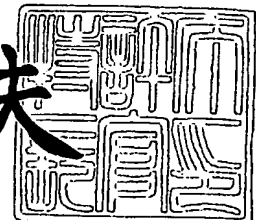
WIPO PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3007314

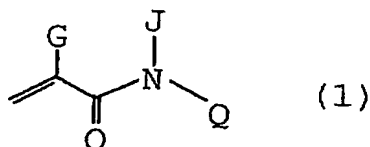
【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002606
【提出日】 平成15年10月21日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 岡崎 光樹
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 関 亮一
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県猿島郡総和町北利根 9 番地 東セロ株式会社内
 【氏名】 中村 修
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9710873

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

基材フィルムの片面に、一般式 (1) で表される化合物 (I) と、分子内に少なくとも 1 個の水酸基および 2 個以上の (メタ) アクロイルオキシ基を有する化合物 (II) との共重合体からなる、水接触角が 45 度以下の重合体層が形成されてなることを特徴とする防汚フィルム;

【化 1】



(上記一般式 (1) において、G は水素原子またはメチル基を表し、J および Q は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、および、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基または原子を表す。ただし、上記式 (1) で表される化合物において、J と Q とが、同時に水素原子と水素原子であること、水素原子とメチル基とであること、メチル基とメチル基であること、水素原子と $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ であること、メチル基と $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である場合を除く。)

【請求項 2】

上記基材フィルムの重合体層が形成されていない面に、粘着層を有してなることを特徴とする請求項 1 記載の防汚フィルム。

【請求項 3】

上記基材フィルムに積層された粘着剤層面に、剥離フィルムが積層されてなることを特徴とする請求項 2 記載の防汚フィルム。

【請求項 4】

上記水接触角が 45 度以下の重合体層の表面に剥離可能な保護層が積層されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の防汚フィルム。

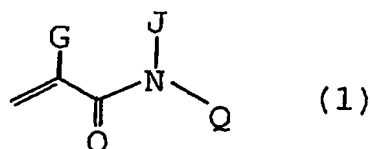
【請求項 5】

上記防汚フィルムが、基材フィルムの片面に、一般式 (1) で表される化合物 (I) と、分子内に少なくとも 1 個の水酸基および 2 個以上の (メタ) アクロイルオキシ基を有する化合物 (II) とを含有する単量体混合物からなる塗布層を形成した後、当該塗布層の表面に、塗布層に接する面の水接触角が 55 度以下のカバーフィルムを被覆し、次いで、該塗布層に電離性放射線を照射することにより得られうるものであることを特徴とする請求項 1 記載の防汚フィルム。

【請求項 6】

基材フィルムの片面に、一般式 (1) で表される化合物 (I) と、分子内に少なくとも 1 個の水酸基および 2 個以上の (メタ) アクロイルオキシ基を有する化合物 (II) とを含有する単量体混合物からなる塗布層を形成し、該塗布層の表面を、塗布層に接する面の水接触角が 55 度以下のカバーフィルムで被覆した後、電離性放射線を照射して単量体混合物塗布層を重合させることを特徴とする防汚フィルムの製造方法;

【化 2】



(上記一般式 (1) において、G は水素原子またはメチル基を表し、J および Q は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、および、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

H₂O Hよりなる群から選ばれる少なくとも一種の基または原子を表す。ただし、上記式(1)で表される化合物において、JとQとが、同時に水素原子と水素原子であること、水素原子とメチル基とであること、メチル基とメチル基であること、水素原子と-CH₂CH₂OHであること、メチル基と-CH₂CH₂OHである場合を除く。)

【請求項7】

上記カバーフィルムが、単量体混合物塗布層と接する面にビニルアルコール系重合体からなる層を有するフィルムであることを特徴とする請求項6記載の防汚フィルムの製造方法。

【請求項8】

上記基材フィルムの他の片面に、粘着層を有することを特徴とする請求項6または7記載の防汚フィルムの製造方法。

【請求項9】

上記粘着層面に剥離フィルムを積層してなることを特徴とする請求項8記載の防汚フィルムの製造方法。

【請求項10】

請求項1～5の何れか1項に記載の防汚フィルムからなる被覆材。

【請求項11】

請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚フィルムが表面に配置されてなることを特徴とする防汚性部材。

【請求項12】

請求項1～5の何れか1項に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる案内板もしくは標識。

【請求項13】

請求項1～5の何れか1項に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる外壁。

【請求項14】

請求項1～5の何れか1項に記載の防汚フィルムを表面に積層してなる窓ガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】防汚フィルム、その製造方法および用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、親水性に優れ、その表面に汚染物質が付着した場合も表面を雨水等で自己浄化（セルフクリーニング）、もしくは容易に清掃することが可能な防汚性、透明性に優れた防汚フィルム、その製造方法および用途に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、防汚材料の多くは、表面に高い撥水性・疎水性を示す被膜を形成するものであったのに対し、被膜の表面を親水化することにより、外壁等に付着した汚れ（外気疎水性物質等）を降雨および散水等によって浮き上がらせて効率的に除去するセルフクリーニング性（防汚性）を有する新たな防汚材料が種々提案されている。

【0003】

かかる防汚材料としては、透明な基材の表面に酸化チタン等の光触媒性酸化物とシリコンまたはシリカとを有する組成物を積層した板状部材（特許文献1）、耐候性向上剤を含む基材の一方の面上に、該耐候性向上剤のブリードアウトを遮蔽するためのバリア層と、光触媒機能を有する金属酸化物を含む防汚層を順次積層してなる防汚フィルム（特許文献2）等の酸化チタン等の光触媒性酸化物を用いた防汚材料あるいはポリオール、イソシアネート硬化剤およびオルガノシリケート化合物等のケイ素酸化物系の親水化剤の硬化物を積層してなる雨よけシート（特許文献3）等が提案されている。

【0004】

しかしながら、光触媒機能を有する酸化チタン等の金属酸化物を含む防汚層を有する防汚材料あるいはオルガノシリケート化合物等の親水化剤を積層してなる防汚材料は親水性だけでなく親油性も持ち合わせているため、カーボンブラックのような燃焼生成物や、排気ガス中に含まれる油分、都市煤塵、粘土粒子のような無機質物質の汚染物質に対しては十分な防汚性能が発揮せず、表面に付着した汚染物質が雨水等で容易に除去されない虞、すなわちセルフクリーニング効果が充分でない場合がある。

【特許文献1】WO96/29375号公報（要約、請求項3、5）

【特許文献2】特開2002-120318号公報（請求項1）

【特許文献3】特開2002-46243号公報（請求項2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、カーボンブラックのような燃焼生成物や排気ガス中に含まれる油分等の汚染物質が付着した際にも、表面を自己浄化（セルフクリーニング）し、もしくは容易に清掃することの可能な防汚フィルムおよびその製造方法、さらにこれらの用途を開発することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

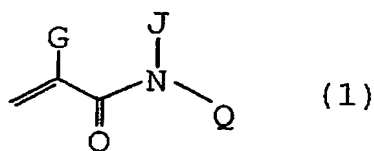
本発明の防汚フィルムは、基材フィルムの片面に、一般式（1）で表される化合物（I）と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクリルオキシ基を有する化合物（II）との共重合体からなる、水接触角が45度以下の重合体層が形成されてなることを特徴としている。

【0007】

また、本発明の防汚フィルムの製造方法は、基材フィルムの片面に、一般式（1）で表される化合物（I）と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクリルオキシ基を有する化合物（II）とを含有する単量体混合物からなる塗布層を形成し、該塗布層の表面を、塗布層に接する面の水接触角が55度以下のカバーフィルムで被覆した後、電離性放射線を照射して単量体混合物を重合させることを特徴としている。

【0008】

【化3】



【0009】

上記一般式(1)において、Gは水素原子またはメチル基を表し、JおよびQは、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、および、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基または原子を表す。ただし、本発明においては、上記式(1)で表される化合物において、JとQとが、同時に水素原子である化合物、JとQとが水素原子およびメチル基である化合物、JとQとが同時にメチル基である化合物、JとQとが水素原子と $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である化合物、および、JとQとがメチル基と $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である化合物は、本発明で使用する化合物(I)からは除かれる。

【0010】

さらに、本発明は、上記のような防汚フィルムが表面に配置された被覆材、防汚部材、例えば案内板もしくは標識、外壁、窓ガラスなどを提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、一般式(1)で表される化合物(I)と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(II)との共重合体からなる、水接触角が45度以下の重合体層が基材フィルムの片面に積層されてなるので、親水性、透明性に優れ、該重合体層のベタツキもなく、かつ耐久性を有し、カーボンブラックのような燃焼生成物や排気ガス中に含まれる油分等の汚染物質が付着した際にも、表面を自己浄化(セルフクリーニング)し、もしくは容易に清掃することができる。

【0012】

本発明の防汚フィルムの製造方法は、一般式(1)で表される化合物(I)と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(II)とからなる単量体混合物を基材フィルムに塗布した後、当該混合物層を、当該混合物層に接する面の水接触角が55度以下のカバーフィルムで被覆した後、電離性放射線を照射して前記混合物を重合させるため、水接触角を容易に45度以下にすることができ、しかも、触媒量を少なくしても架橋することができるので、得られる防汚フィルムの架橋物(重合体)層のベタツキもない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

化合物(I)

本発明で使用する化合物(I)は、一般式(1)で表される化合物であり、Gは水素原子またはメチル基を表し、JおよびQは、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。

【0014】

ただし、JとQの組み合わせとして、JとQとが同時に水素原子である化合物、JとQとがそれぞれ水素原子とメチル基である化合物、JとQとが同時にメチル基である化合物、JとQとが水素原子と $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である化合物、JとQとがメチル基と $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である化合物は、本発明で使用する化合物(I)からは除かれる。

【0015】

本発明で使用する化合物(I)は、種々公知の方法、たとえば、特開昭61-52号公報、特公昭48-19295号公報、特開2001-206912号公報に記載された方法により製造することができる。

【0016】

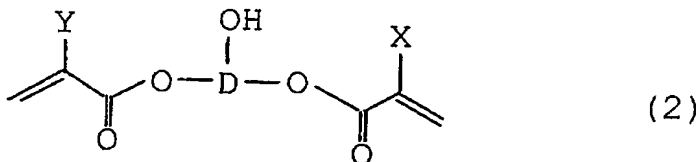
本発明で使用する化合物 (I) のなかでも、N-(2,3-ジヒドロキシ-プロピル) - (メタ) アクリルアミドおよびN,N-ビス (ヒドロキシエチル) - (メタ) アクリルアミドは製造が容易であるため好ましい化合物である。これら化合物は単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

化合物 (II)

本発明で使用する化合物 (II) は、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物であり、具体的には、下記の一般式 (2) で表される化合物および一般式 (3) で表される化合物を例示できる。

【0017】

【化4】

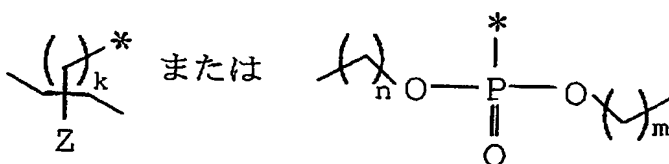


【0018】

上記式 (2) 中、X、Yは、独立して水素原子またはメチル基を表し、Dは、

【0019】

【化5】



【0020】

を表す。

【0021】

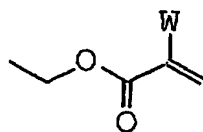
kは0または1を表し、n、mは独立して1～6の整数を表す。

【0022】

Zは水素原子または

【0023】

【化6】

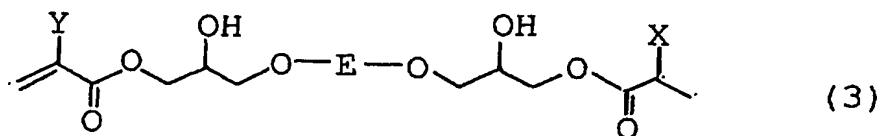


【0024】

を表し、Wは水素原子またはメチル基を表す。*は水酸基と結合する結合手を表す。

【0025】

【化7】

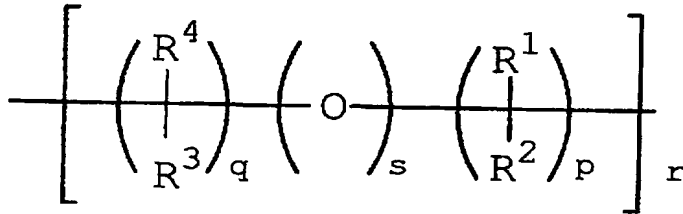


【0026】

上記式(3)中、X、Yは独立して水素原子またはメチル基を表し、Eは、

【0027】

【化8】

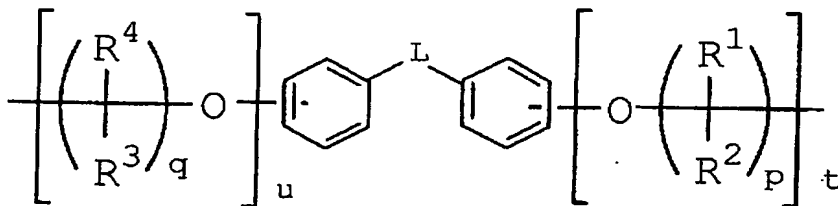


【0028】

または

【0029】

【化9】



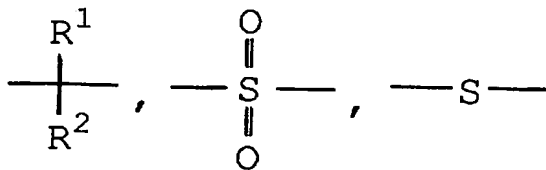
【0030】

を表し、

Lは、

【0031】

【化10】



【0032】

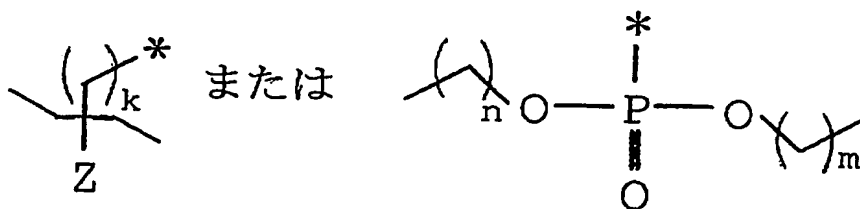
から任意に選ばれる1種を表す。 $R^1 \sim R^4$ は独立して水素原子、メチル基、または水酸基を表す。 s は0または1、 p 、 q 、 r は独立して1~3の整数、 t 、 u は0~2の整数を表す。

【0033】

一般式(2)において、Dは

【0034】

【化11】



【0035】

を表す。

【0036】

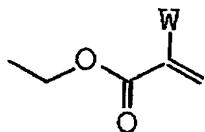
kは0または1を表し、n、mは独立して1～6の整数を表す。

【0037】

Zは水素原子または

【0038】

【化12】



【0039】

を表し、Wは水素原子またはメチル基を表す。なお、*は水酸基と結合する結合手を表す。

【0040】

本発明で使用する化合物 (II) の一つである一般式 (2) で表される化合物としては、例えば、1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパン、1,3-ジ (メタクリロイルオキシ) -2-ヒドロキシ-プロパン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ビス (メタクリロイルオキシエチル) リン酸が挙げられる。これら化合物は単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0041】

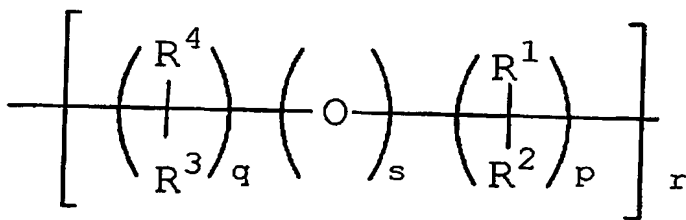
本発明で使用する化合物 (II) の一つである一般式 (2) で表される化合物は、種々公知の方法により製造することができる。例えば、対応するポリオールと (メタ) アクリル酸または (メタ) アクリル酸ハライドとを反応させること、ならびにヒドロシアルキル (メタ) アクリレートとオキシハライドリンを反応させて加水分解することにより製造することができる。

【0042】

一般式 (3) において、Eは、

【0043】

【化13】

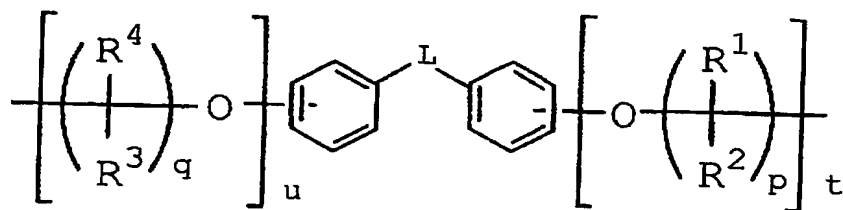


【0044】

または

【0045】

【化14】



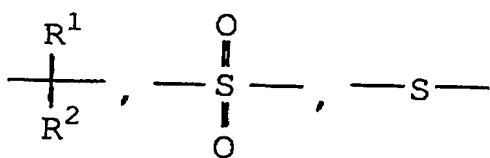
【0046】

を表し、

Lは、

【0047】

【化15】



【0048】

から任意に選ばれた1種を表す。R¹～R⁴は独立して水素原子、メチル基、または水酸基を表す。sは0または1、p、q、rは独立して1～3の整数、t、uは独立して0～2の整数を表す。

【0049】

本発明で使用する化合物(II)の他の一つである一般式(3)で表される化合物は、種々公知の方法により製造することができる。例えば、対応するポリオールおよびポリフェノールにエピハロヒドリンを反応させ、次いで(メタ)アクリル酸を反応させることにより製造することができる。

【0050】

本発明で使用する化合物(II)の他の一つである一般式(3)で表される化合物としては、例えば、1,10-ビス(メタクリロイルオキシ)-2,9-ジヒドロキシ-4,7-ジオキサデカン、2,2-ビス[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル-オキシ)-フェニル]-プロパン、2,2-ビス[4-(6-メタクリロイルオキシ-5-ヒドロキシ-2-メチル-3-オキサヘキシル-オキシ)-フェニル]-プロパンが挙げられる。これら化合物は入手および製造が容易であるため好ましい化合物である。これら化合物は単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

単量体混合物

本発明では、前記一般式(1)で表される化合物(I)と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(II)とを混合して単量体混合物を調製し、この単量体混合物を基材フィルムの一方の面に塗布し、特定のカバーフィルムを被覆した後、この単量体混合物を硬化させることが望ましい。この場合において、単量体混合物中における化合物(I)と化合物(II)との混合比は、一概に特定することはできないが、該単量体混合物を後述する方法により重合して得られる重合体の水接触角が45度以下となるような化合物の組み合わせおよびその混合比であれば制限はない。

【0051】

例えば、化合物(I)と化合物(II)とからなる単量体混合物として、N-(2,3-ジヒドロキシ-プロピル)-(メタ)アクリルアミドおよび1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパンからなる混合物における、N-(2,3-ジヒドロキシ-プ

ロピル) - (メタ)アクリルアミドおよび1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパンの使用割合が重量で2~4:6~8の範囲である場合、水接触角45度以下、好ましくは水接触角20~45度、特に好ましくは水接触角30~40度の重合体の層を基材フィルムに設けることができる。

【0052】

化合物(I)と化合物(II)とを含む単量体混合物を重合するに際しては、粘度調整等のために溶媒を使用することができる。溶媒としては、例えば、水、メタノール等の低級アルコール、水と低級アルコールの混合物等の極性溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は特に制限はなく、経済性等を考慮して適宜その使用量を決定することができる。

基材フィルム

本発明で使用する基材フィルムとしては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂あるいは紙等からなるシート状またはフィルム状のものであれば制限はなく、不織布あるいは発泡体であってもよい。基材フィルムのなかでも、熱可塑性樹脂からなるフィルム状のものが透明性、成形性、機械的強度等に優れているので好ましい。

【0053】

基材フィルムを形成する熱可塑性樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂、例えば、ポリオレフィン(例:ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリブテン等)、ポリエステル(例:ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリアミド(例:ナイロン-6、ナイロン-66、ポリメタキシレンアジパミド等)、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、エチレン・酢酸ビニル共重合体もしくはその酸化物、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アイオノマー、あるいはこれらの混合物等を例示することができる。これらのなかでは、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等、延伸性、透明性が良好な熱可塑性樹脂が好ましい。また、熱可塑性樹脂からなる基材フィルムは、無延伸フィルムであっても、一軸あるいは二軸延伸フィルムであっても良く、二軸延伸フィルムが透明性、機械的強度等に優れるので好ましい。基材フィルムには耐候性を付与するために、基材フィルム中に公知の耐候安定剤、例えばベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、オギザニリド系等の紫外線吸収剤を加えておくことが好ましい。

【0054】

基材フィルムは、前記化合物(I)と化合物(II)とを含有する単量体混合物(さらにはこれらの単量体の重合体)との接着性(密着性)を改良するために、その表面を、たとえばコロナ処理、火炎処理、プラズマ処理、アンダーコート処理等で表面活性化処理を行なっておくことが好ましい。

【0055】

基材フィルムには、前記化合物(I)と化合物(II)とからなる単量体混合物を積層しない面に、後述の粘着層を設けることもできるし、さらに粘着層の表面に剥離フィルムを設けることもできる。

【0056】

前記化合物(I)と化合物(II)とを含む単量体混合物を重合して得られる重合体層を積層した基材フィルムにおいて、該重合体層を積層していない面には粘着層を設けることができる。粘着層に用いる粘着剤は特に制限はなく、公知の粘着剤を用いることができる。粘着剤としては、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルエーテルポリマー系粘着剤やシリコン粘着剤等が挙げられる。

【0057】

アクリル系粘着剤としては、例えば、アクリル酸エーテル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸2-エチルヘキシル(2HEMA)、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル主モノマーに凝集力調整剤としてアクリル酸メチル、酢酸ビニル、スチレン等を共重合したアクリル系ポリマーが挙げられる。

【0058】

ゴム系粘着剤としては、例えば、ポリイソブレン系天然ゴムやスチレン-ブタジエン共重合ゴム (SBR)、ポリイソブチレン、イソブチレン-イソブレン共重合ゴムなどの合鎖共重合体もしくはそれらの水添物、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体等の熱可塑性エラストマーに、タッキファイヤーとして低分子量のロジン誘導体樹脂を添加したものが挙げられる。

【0059】

また、粘着剤として、ポリビニルメチルエーテルやポリビニルエチルエーテル、ポリイソブチルエーテル等のビニルエーテルポリマー系粘着剤や、メチルシリコーンベースのシリコーン粘着剤等も使用できる。

【0060】

中でも、アクリル系粘着剤 (重量平均分子量: 60~200万程度) が基材フィルムへの密着性、耐候性、耐久性に優れているので好ましく、耐水性が優れる溶剤タイプが特に好ましい。また、粘着剤には、接着力を調整するため、エポキシ系化合物やイソシアネート化合物等の架橋剤や例えばフタル酸エステルやアジピン酸エステル等の可塑剤を添加しても良い。

【0061】

前記のような粘着剤を塗布して形成された粘着層の表面には、剥離フィルムを積層することができる。剥離フィルムに制限はなく、種々公知の剥離フィルムを用いることができる。剥離フィルムの基材は、熱可塑性フィルムであっても紙であってもよい。剥離フィルムの具体例としては、例えば、基材フィルムとしてポリエチレンテレフタレート (PET、厚さ: 38 μm) のコロナ処理面に硬化型ジメチルシリコーン (白金系触媒) を積層したフィルムを例示できる。

防汚フィルム

本発明の防汚フィルムは、基材フィルムの片面に、前記化合物 (I) と化合物 (II) との単量体混合物を重合させることにより得られる重合体層を有しており、この重合体層の水接触角が 45 度以下である。なお、本発明において防汚フィルムの水接触角は、製造したフィルムからカバーフィルムを剥離した直後の、このカバーフィルムによって保護されていた層の表面の水接触角である。この層の水接触角は、未反応の単量体の残存量、重合開始剤及び重合促進剤などの量によって異なり、通常は、この層の表面を水で洗浄すると未反応の単量体等が洗い流されて幾分高くなる傾向がある。なお、単量体混合物の重合 (架橋) が充分に行われている限り、水で一度洗浄した後は、この層の水接触角は大きくは変化しない。

【0062】

防汚フィルムの厚さは用途により、適宜決め得るが、通常基材フィルムの厚さが 12~100 μm 、好ましくは 25~80 μm の範囲、水接触角が 45 度以下の重合体層の厚さが 0.1~20 μm 、好ましくは 1~10 μm の範囲にある。

【0063】

本発明の防汚フィルムは、基材フィルムの他の片面 (上記重合体が積層されていない面) に粘着層を積層しておいてもよい。基材フィルムの他の片面に粘着層を積層しておくこと、防汚フィルムを看板、広告、案内板等の案内板、鉄道、道路等の標識、建物の外壁、窓ガラス等に容易に貼付することができる。粘着層の厚さは通常 2~50 μm 、好ましくは 5~30 μm の範囲にある。

【0064】

本発明の防汚フィルムは、粘着層面に剥離フィルムを積層しておいてもよい。粘着層面に剥離フィルムを積層しておくことにより、防汚フィルムを輸送、保管、陳列等をする際に、防汚フィルムの粘着層面が汚れるのを防ぐことができる。剥離フィルムの厚さは通常 5~100 μm 、好ましくは 10~60 μm の範囲にある。

【0065】

本発明の防汚フィルムは、後記の製造方法で用いるカバーフィルムを水接触角が45度以下の化合物(I)と化合物(II)との単量体混合物を重合させてなる重合体層の保護層として防汚フィルムを製造した後も積層しておく、防汚フィルムを輸送、保管、陳列等をする際に、水接触角が45度以下の重合体層が傷ついたり、汚れたりするのを防ぐことができる。カバーフィルムの厚さは通常5~100 μ m、好ましくは10~40 μ mの範囲にある。

防汚フィルムの製造方法

本発明の防汚フィルムは、基材フィルムの片面に、前記化合物(I)と化合物(II)とを含有する単量体混合物を塗布した後、必要に応じて乾燥し、該単量体混合物からなる塗布層に電離性放射線を照射して当該塗布層を形成する化合物(I)および化合物(II)を重合させることにより製造することができる。

【0066】

前記単量体混合物からなる塗布層に電離性放射線を照射するに際しては、該塗布層を、該塗布層に接する面の水接触角が55度以下、好ましくは50度以下のカバーフィルムで被覆した後、電離性放射線を照射することが望ましい。カバーフィルムで該塗布層を被覆する際には、該塗布層とカバーフィルムとの間に空気(酸素)を含まないように密着、即ち、単量体混合物が酸素に触れないように空気を遮断することが好ましい。酸素を遮断することにより、単量体混合物を塗布した層中の化合物(I)と化合物(II)とを重合させるに必要な光重合開始剤の量を少なくすることができ、且つ均一な重合体層が得られ、未反応の単量体等から生じる重合体層のベタツキを抑制することができるので好ましい。また、該塗布層とカバーフィルムとを密着させることにより、水接触角がより均一な重合体層が得られる。

【0067】

前記単量体混合物からなる塗布層をカバーフィルムで被覆して電離性放射線を照射する場合は、水接触角が55度以下、好ましくは50度以下のカバーフィルムを用いる必要がある。カバーフィルムとして水接触角が55度を越えるフィルムを用いた場合は、単量体混合物を塗布した層中の化合物(I)と化合物(II)とを重合させて得られる重合体層の水接触角が45度を越え防汚性能が劣ったフィルムとなる。

【0068】

基材フィルムの片面に前記単量体混合物を塗布する方法としては、特に限定はされないが、例えば、エアナイフコーター、ダイレクトグラビアコーター、グラビアオフセット、アークグラビアコーター、グラビアリバースおよびジェットノズル方式等のグラビアコーター；トップフィードリバースコーター、ボトムフィードリバースコーターおよびノズルフィードリバースコーター等のリバースロールコーター；5本ロールコーター、リップコーター、バーコーター、バリリバースコーター、ダイコーター等種々公知の塗工機を用いて、化合物(I)と化合物(II)とを含む単量体混合物を0.1~20 μ m、好ましくは1~10 μ mとなるように塗布すればよい。溶媒で希釈した混合物を用いる場合は、乾燥状態で0.1~20 μ m、好ましくは1~10 μ mとなるように塗布した後、60~130℃の温度で、10秒~2分間乾燥する方法を例示できる。

【0069】

防汚フィルムの製造にカバーフィルムを用いる場合、カバーフィルムとしては、単量体混合物に接する面に水接触角が55度以下のフィルムであれば制限はない。このようなカバーフィルムとしては、例えば、水接触角が55度以下の重合体、具体的にはポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体等のビニルアルコール系重合体；ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、前記一般式(1)で表される化合物(I)と分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(II)とからなる単量体混合物を重合させて得られる重合体等からなるフィルムが挙げられる。

【0070】

なお、カバーフィルムは、前記ビニルアルコール系重合体等から得られる単層のカバー

フィルムであっても、前記ビニルアルコール系重合体等と他のフィルムとの積層カバーフィルムであってもよい。ビニルアルコール系重合体等から得られる単層フィルムをカバーフィルムとして用いる場合は、一軸もしくは二軸延伸フィルムが剛性を有し、カバーフィルムを単量体混合物からなる塗布層の表面に重ね合わせた時に空気が入り難いなど二次加工に優れているので好ましい。

【0071】

積層カバーフィルムとしては、例えば、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエステルフィルムと、前記ビニルアルコール系重合体あるいは化合物 (I) と化合物 (II) とからなる単量体混合物を重合させて得られる水接触角が55度以下の重合体等との積層フィルムが挙げられる。

【0072】

防汚フィルムの製造に使用する電離性放射線は、波長領域が0.0001~800nm範囲のエネルギー線であれば特に限定はされないが、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、可視光、紫外線、電子線等が挙げられる。これら電離性放射線の中でも、波長領域が400~800nmの範囲の可視光、50~400nmの範囲の紫外線および0.01~0.002nmの範囲の電子線が、取扱いが容易で一般的に普及しているので好ましい。電離性放射線として可視光および紫外線を用いる場合は、前記化合物 (I) と化合物 (II) とを含有する単量体混合物の重合は、光重合開始剤の存在下で行なう必要がある。光重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、イルガキュアー500 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)、エサキュアーKT55 (ランベルティー社製)、エサキュアーKTO/46 (ランベルティー社製)、エサキュアー1001 (ランベルティー社製) 等の商品名で製造・販売されているラジカル重合開始剤が好ましいものとして挙げられる。

【0073】

さらに、重合度または重合速度を向上させる目的で、化合物 (I) 以外のN,N-二置換アミノ基を有する化合物、メルカプト基を有する化合物、エーテル構造を有する化合物等の重合促進剤を併用することもできる。これらの重合促進剤は単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0074】

これらの重合促進剤のなかでも、化合物 (I) 以外の化合物であって、なおかつ分子内に炭素-炭素二重結合とN,N-二置換アミノ基を有する化合物が好ましい。例えば、N,N-ジメチルアミノ-エチル- (メタ) アクリレート、N- (メタ) アクリロイル-モルホリンが挙げられる。これら化合物は単独で、または2種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0075】

上記の重合促進剤の添加量は、化合物 (I) および化合物 (II) の合計重量に対して、0.5~20重量%の範囲が好ましく、1~10重量%の範囲であればさらに好ましい。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明の防汚フィルムは、親水性および透明性に優れ、かつ耐久性を有し、化合物 (I) と化合物 (II) とを含有する単量体混合物からなる重合体層のベタツキも非常に小さく、カーボンブラックのような燃焼生成物や排気ガス中に含まれる油分等の汚染物質が付着した際にも、表面を自己浄化 (セルフクリーニング) し、もしくは容易に清掃することができるので、農業用被覆材、テント等の被覆材として好適に用いられる。

【0077】

また、本発明の防汚フィルムは、防汚性能を必要とする部材、例えば看板、広告、案内板等の案内板、鉄道、道路等の標識、建物の外壁、窓ガラス等の表面に貼付して、これらの表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、または表面を自己浄化 (セルフクリーニング) し、もしくは容易に製造することを可能とし、案内板、外壁、窓ガラス等の清掃頻度を少なくする等そのメンテナンスを軽減できる。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

【0078】

実施例および比較例で得られた防汚フィルムの水接触角の測定および汚染性試験は以下の方法で実施した。

(1) 水接触角

接触角測定器 (Kyowa Interface Science社製、FACE CA-W) を用いて、精製水 (正起薬品工業社(株)製) を防汚フィルムの重合体層面に 0.02 ml 水滴落下し、30 秒後の接触角を測定した。

【0079】

なお、カバーフィルム自体の水接触角も同様に、測定した。

(2) 汚染性試験

<汚染物質の作製>

エンジンオイル (ヤマハ発動機(株)製 商品名 2 サイクルオイル オートループスーパーオイル 50 g に、カーボンブラック (三菱化成(株)製カーボンブラック #40) を 0.5 g 混合攪拌して汚染物質を用意した。

<被試験フィルムの設置>

防汚フィルムから 15 cm × 15 cm の被試験フィルムを切出し、60 度に傾斜させたスチール板に貼り付けた。

<汚染物質の塗布>

2 cc のポリスポイトを用いて被試験フィルムの上端に 1 滴ずつ幅方向にずらしながら汚染物質を 7 滴滴下し、汚染物質が被試験フィルムの下端付近に到達するまで放置した。

<汚染物質の洗浄>

汚染物質を滴下した被試験フィルムに、23℃の水道水を入れた霧吹き器 (Canyon社製、Model T-7500) に、被試験フィルムから 15 cm の距離から汚れの上端をめがけて幅方向に満遍なく 10 回吹き付け 2 分間放置し、この操作を 5 回繰り返した後、汚染物質の付着状態を次のような点数で評価した。

5: 汚染物質の付着が見られない。

4: 僅かに汚染物質の付着が見られる。

3: 部分的に汚染物質の付着が見られる。

2: 被試験フィルムの半分に汚染物質の付着が見られる。

1: 全面に汚染物質の付着が見られる。

【0080】

<繰り返し試験>

汚染物質の塗布および洗浄を同じサンプルについて、3 回繰り返し、1 回目と 3 回目について汚染物質の付着状態を評価した。なお、繰り返し間は、洗浄により付着した水滴を除去し、ドライヤーで防汚フィルムの表面を乾燥した。

【0081】

[実施例 1~6]

片面にコロナ処理を施した厚さ 100 μ m の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ(株)製: エンブレット SA) からなる基材フィルムのコロナ処理面に、アンカー剤 (三井武田ケミカル(株)製: 商品名 タケラック A-310: タケネート D110 N=3: 2 で混合し、酢酸エチルで希釈した液) を塗布乾燥して 0.2 g/ m^2 の被膜を積層した後、単量体混合物として表 1 のように配合した液を、メイヤーバーで 3.6 g/ m^2 塗布した。その後、塗布面を下記および表 1 に示すカバーフィルムで空気が入らないように被覆し、カバーフィルム面を上にしてフィルムをステンレス板に固定した。それを UV 照射装置 (アイグラフィック社製 EYE GRANDAGE 型式 ECS 301 G1) を用いて、UV 強度 240 mW/ cm^2 、積算光量 340 mJ/ cm^2 の条件でカバーフィルム面に UV を照射して単量体混合物層を重合させた後、40℃のオープン中で 1 日エージングを行い、次いで、カバーフィルムを剥離して防汚フィルムを得た。

【0082】

得られた防汚フィルムの評価結果を表1に示す。

【0083】

なお、表1に記載した単量体などの化合物の内容は、次の通りである。

【0084】

化合物1: N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-メタクリルアミド

化合物2: 1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロパン

開始剤: ランベルティー社製 商品名 エサキュアKT046 (オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパンと、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン及び4-メチルベンゾフェノンの混合物と、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドとの混合物)

促進剤: N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

また表1に記載したカバーフィルムA、B、E及びFの内容ならびに単量体混合物層との接触面は、次の通りである。

【0085】

A: ポリビニルアルコール積層二軸延伸ポリプロピレンフィルム (東セロ (株) 製 商品名 A-OPBH 厚さ $20\mu\text{m}$ 、ポリビニルアルコール層の厚さ $1.3\mu\text{m}$)、ポリビニルアルコール塗布面

B: 二軸延伸ポリビニルアルコールフィルム (日本合成化学(株)製 商品名 ボブロンOV14 μm)

E: 実施例1で作製した防汚フィルム、重合体層面

F: 実施例4で作製した防汚フィルム、重合体層面

[比較例1~4]

実施例1で用いたカバーフィルムに代えて、下記記載のカバーフィルムを用いて、実施例1と同様の方法で防汚フィルムを作製した。評価結果を表1に示す。

【0086】

カバーフィルムCおよびDの内容ならびに単量体混合物層との接触面は次の通りである

C: 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ (株) 製 商品名 エンブレットPET $12\mu\text{m}$)、非コロナ処理面

D: 二軸延伸ポリプロピレンフィルム (東セロ (株) 製 商品名 OP M-1 $20\mu\text{m}$)、非コロナ処理面

[参考例1]

防汚層に酸化チタンを含有する市販の防汚フィルム (商品名; ハイドロテクトウインドウフィルム、東陶機器株式会社製) の親水面を日光に13時間曝した後、前記記載の方法で、親水面の水接触角の測定及び汚染性試験を行った。評価結果を表1に示す。

【0087】

【表 1】

	防汚塗材の配合比率				カバーフィルム		重合体層	汚染性試験	
	化合物1	化合物2	開始剤	促進剤	種類	水接触角	水接触角	1回目	3回目
実施例1	20部	80部	1部	5部	A	24	26(32)	5	4
実施例2	20部	80部	1部	5部	B	41	28(37)	4	4
実施例3	40部	60部	1部	5部	A	24	23(31)	5	4
実施例4	40部	60部	1部	5部	B	41	25(34)	5	4
実施例5	20部	80部	1部	5部	E	26	34(43)	4	3
実施例6	40部	60部	1部	5部	F	28	23(33)	4	3
比較例1	20部	80部	1部	5部	C	64	56(63)	1	1
比較例2	20部	80部	1部	5部	D	104	86(85)	1	1
比較例3	40部	60部	1部	5部	C	64	48(59)	1	1
比較例4	40部	60部	1部	5部	D	104	73(82)	1	1
参考例1	—	—	—	—	—	—	4	2	2

【0088】

註) 重合体層の水接触角の欄の () 内の数値は、重合体層の表面を 23℃の水で 30 秒間洗浄し、水滴を除去した後、70℃のオーブンで 1 分間乾燥した後の重合体層の水接触角である。

【書類名】要約書

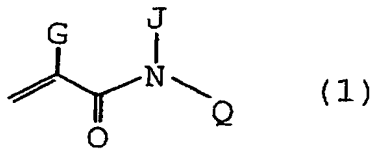
【要約】

【課題】 燃焼生成物や油分等の汚染物質に対して、表面の自己浄化（セルフクリーニング）機能を有する防汚フィルムおよびその製造方法の開発を目的とする。

【解決手段】

本発明の防汚フィルムは、基材フィルムの片面に、一般式（1）で表される化合物（I）と、分子内に少なくとも1個の水酸基および2個以上の（メタ）アクロイルオキシ基を有する化合物（II）との共重合体からなる、水接触角が45度以下の重合体層が形成されてなるフィルムであり、さらに、本発明は、カバーフィルムを用いたこの防汚フィルムの製造方法、さらに、この防汚フィルムの用途を提供する。

【化1】



上記一般式（1）において、Gは水素原子またはメチル基を表し、JおよびQは、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、-CH₂CH₂OH、および、-CH₂CH(OH)CH₂OHよりなる群から選ばれる少なくとも一種の基または原子である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年11月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-360906
【承継人】
【識別番号】 000220099
【氏名又は名称】 東セロ株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【承継人代理人】
【識別番号】 100103218
【弁理士】
【氏名又は名称】 牧村 浩次
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014535
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【包括委任状番号】 9815954

【物件名】

権利の承継を証明する書面

【添付書類】



譲 渡 証 書

平成 15 年 11 月 7 日

(譲受人)

住 所 東京都中央区京橋一丁目 3 番 3 号
名 称 東セロ株式会社

(譲渡人)

住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
名 称 三井化学株式会社

代表者 中 西 宏 幸



下記の発明に関する特許を受ける権利の一部を貴殿に譲渡し、この権利を
両社の共有にしたことに相違ありません。

言 己

1 特許出願の番号

特願 2003-360906

2 発明の名称

「防汚フィルム、その製造方法および用途」

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-360906
受付番号	20302120010
書類名	出願人名義変更届
担当官	角田 芳生 1918
作成日	平成16年 2月10日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 権利の承継を証明する書面 1

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-360906
【承継人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【承継人代理人】
【識別番号】 100103218
【弁理士】
【氏名又は名称】 牧村 浩次
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014535
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1

【物件名】

権利の承継を証明する書面

【添付書類】

譲渡証書



024

平成15年12月17日

(譲受人)

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
名 称 三井化学株式会社

(譲渡人) 住 所 東京都中央区京橋一丁目3番3号
名 称 東セロ株式会社
代表者 内 藤 兵 衛



印

下記の発明に関する特許を受ける権利の弊社の持分を、貴殿に譲渡したことに
相違ありません。

言 己

1 特許出願の番号
特願2003-360906

2 発明の名称
「防汚フィルム、その製造方法および用途」

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-360906
受付番号	10302410024
書類名	出願人名義変更届
担当官	角田 芳生 1918
作成日	平成 16 年 2 月 27 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100081994

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田七丁目 13 番 6 号 五反田
山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100103218

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田 7 丁目 13 番 6 号 五反田
山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 権利の承継を証明する書面 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

2. 変更年月日

2003年11月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目5番2号

氏 名

三井化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000220099]

1. 変更年月日

1998年 8月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区京橋一丁目3番3号

氏 名

東セロ株式会社